

WEST**End of Result Set**

Generate Collection

L2: Entry 1 of 1

File: JPAB

Aug 2, 2000

PUB-NO: JP02000212192A

DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 2000212192 A

TITLE: HOMOBIMETAL AND HETEROBIMETAL ALKYLIDENE COMPLEX OF RUTHENIUM CONTAINING
N-HETEROCYCLIC CARBENE LIGAND AND THEIR USE AS HIGHLY ACTIVE SELECTIVE CATALYST
FOR OLEFIN METATHESIS

PUBN-DATE: August 2, 2000

INVENTOR-INFORMATION:

NAME

COUNTRY

HERRMANN, WOLFGANG ANTON

N/A

KOHL, FLORIAN J

N/A

WESKAMP, THOMAS

N/A

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME

COUNTRY

AVENTIS RES & TECHNOL GMBH & CO KG

N/A

APPL-NO: JP2000014388

APPL-DATE: January 24, 2000

INT-CL (IPC): C07F 15/00; B01J 31/22; C07B 37/00; C07F 19/00; C07B 61/00

ABSTRACT:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a new compound useful as a catalyst in producing an olefin from a specific olefin through olefin metathesis.

SOLUTION: This new compound is a compound of formula I {X is an anionic ligand; Z is a metal-contg. unidentate or tridentate ligand nonionically bound around a ruthenium atom; R1 and R2 are each H, a (substituted) hydrocarbon [a 1-50C alkyl, 2-50C alkenyl, (substituted) silyl, or the like] or joined together to form a ring; ligand L is an N-heterocyclic carbene of formula II [R1 to R4 are each H or a (substituted) hydrocarbon (a 1-50C alkyl, 2-50C alkenyl, 6-30C aryl, or the like); R3 and R4 are each a halogen, nitro, or the like] or the like), e.g. a compound of formula III. The compound of formula I is obtained, for example, by monosubstitution or disubstitution of a compound of formula IV in the 1st process followed by reacting the product with an appropriate dimer of Z in the 2nd process to afford a compound of formula V as one of the objective compounds.

COPYRIGHT: (C) 2000, JPO

BEST AVAILABLE COPY

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-212192

(P2000-212192A)

(43) 公開日 平成12年8月2日 (2000. 8. 2)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テーマコード* (参考)
C 0 7 F 15/00		C 0 7 F 15/00	A
B 0 1 J 31/22		B 0 1 J 31/22	Z
C 0 7 B 37/00		C 0 7 B 37/00	
C 0 7 F 19/00		C 0 7 F 19/00	
// C 0 7 B 61/00	3 0 0	C 0 7 B 61/00	3 0 0
審査請求 未請求 請求項の数20 O L (全 11 頁)			

(21) 出願番号 特願2000-14388(P2000-14388)

(22) 出願日 平成12年1月24日 (2000. 1. 24)

(31) 優先権主張番号 1 9 9 0 2 4 3 9 . 1

(32) 優先日 平成11年1月22日 (1999. 1. 22)

(33) 優先権主張国 ドイツ (D E)

(71) 出願人 599001415

アヴェンティス・リサーチ・ウント・テク
ノロジーズ・ゲーエムベーハー・ウント・
コー・カーゲー

ドイツ連邦共和国デー-65926 フランク
フルト・アム・マイン

(72) 発明者 ヴォルフガング・アントン・ヘルマン
ドイツ連邦共和国85354 フライジング,
ガルテンシュトラッセ 69ツェー

(74) 代理人 100089705

弁理士 社本 一夫 (外5名)

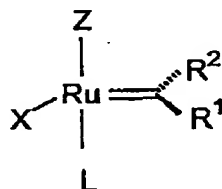
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 N-複素環式カルベン配位子を含むルテニウムのホモバイメタル及びヘテロバイメタルアルキリ
デン錯体及びオレフィンメタセシスのための高活性の選択的触媒としてのそれらの使用

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 N-複素環式カルベン配位子を含むルテニウムのホモバイメタル及びヘテロバイメタルアルキリデン錯体及びオレフィンメタセシスのための高活性の選択的触媒としてのそれらの使用を提供する。

【解決手段】 課題を解決するために、本発明は次の構造式 I :



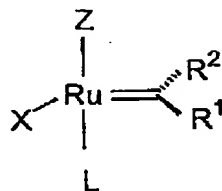
(式中、Xはアニオン配位子であり、Zは、金属を含有しそしてルテニウム中心に非イオンの結合する単座ないし三座配位子であり、R¹及びR²は、同一であるか又は異なっておりそして各々水素であり又は/及び炭化水素基であるが、しかし環を形成することもでき、そして配位子Lは、N-複素環式カルベンである)を有するル

テニウム錯体、そしてまた2個又はそれ以上の炭素原子を有する非環式オレフィン又は/及び3個又はそれ以上の炭素原子を有する環式オレフィンの製造方法並びにオレフィンメタセシスにおける式Iの少なくとも1種の錯体の使用に関する。

【特許請求の範囲】

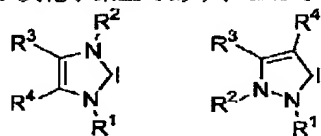
【請求項1】 次の構造式I：

【化1】



I

〔式中、Xはアニオン配位子であり、Zは、金属を含有しそしてルテニウム中心に非イオンの結合する単座ないし三座配位子であり、R¹及びR²は、同一であるか又は異なりそして環を形成することもでき、R¹及びR²は各々水素又は／及び炭化水素基であり、ここで*



II

III

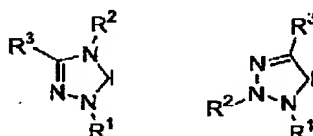
(ここで、式II、III、IV及びV中のR¹、R²、R³及びR⁴は、同一であるか又は異なりそして各々水素又は／及び炭化水素基であり、ここでその炭化水素基は同一であるか又は異なりそして1～50個の炭素原子を有するアルキル基、2～50個の炭素原子を有するアルケニル基、2～50個の炭素原子を有するアルキニル基、6～30個の炭素原子を有するアリール基から成る群から選択される独立に環式の、直鎖又は／及び分岐の基であり、ここにおいて少なくとも1個の水素は官能基により置換されていてもよく、そしてここでR³及びR⁴は、同一であるか又は異なりそして各々独立にハロゲン、ニトロ、ニトロソ、アルコキシ、アリールオキシ、アミド、カルボキシ、カルボニル、チオ又は／及びスルホニル基であってよい) でのいずれかを有するN-複素環式カルベンである〕を有するルテニウム錯体。

【請求項2】 アニオン配位子Xが、ハライド、擬ハライド、テトラフェニルボレート、過ハロゲン化テトラフェニルボレート、テトラハロボレート、ヘキサハロホスフェート、ヘキサハロアンチモネート、トリハロメタンスルホネート、アルコキシド、チオレート、カルボキシレート、テトラハロアルミネート、テトラカルボニルコバルテート、ヘキサハロフェレート(III)、テトラハロフェレート(III)及びテトラハロパラデート(III)から成る群から選択される請求項1記載の錯体。

【請求項3】 Zが、単座ないし三座配位子L'ⁿ M X'^m。(式中、nは0～4であり、mは0～6でありそしてm+nは零でなく、そしてL'は、同一であるか又は※50

*その炭化水素基は同一であるか又は異なりそして各々1～50個の炭素原子を有するアルキル基、2～50個の炭素原子を有するアルケニル基、2～50個の炭素原子を有するアルキニル基、6～30個の炭素原子を有するアリール基及びシリル基から選択される直鎖もしくは分岐又は／及び環式の基であってよく、ここで炭化水素基又は／及びシリル基中の1個又はそれ以上の水素原子は、同一の又は独立に異なるアルキル、アリール、アルケニル、アルキニル、メタロセニル、ハロゲン、ニトロ、ニトロソ、ヒドロキシ、アルコキシ、アリールオキシ、アミノ、アミド、カルボキシ、カルボニル、チオ又は／及びスルホニル基により置換されていてもよく、配位子Lは、下記式II-V：

【化2】



IV

V

※は異なりそしてπ結合した、不飽和の炭素環式炭化水素から成る群又は／及び非荷電電子供与体から成る群から選択され、X'は同一であるか又は異なりそして各々ハライド、擬ハライド、テトラフェニルボレート、過ハロゲン化テトラフェニルボレート、テトラハロボレート、ヘキサハロホスフェート、ヘキサハロアンチモネート、トリハロメタンスルホネート、アルコキシド、チオレート、カルボキシレート、テトラハロアルミネート、テトラカルボニルコバルテート、ヘキサハロフェレート(III)、テトラハロフェレート(III)又は／及びテトラハロパラデート(III)から成る群から選択されるアニオン配位子でありそしてMは、金属である)である、請求項1又は2記載の錯体。

【請求項4】 L'が、同一であるか又は異なりそしてシクロペンタジエニル、ペンタメチルシクロペンタジエニル又はさもなくば置換シクロペンタジエニル基、ベンゼン、置換ベンゼン、ホスフィン、ホスファイト、アミン、イミン、ニトリル、N-複素環式カルベン及びカルボニルの中から選択される、請求項3記載の錯体。

【請求項5】 X'が、同一であるか又は異なりそしてハライド、擬ハライド、アルコキシド、チオレート及びカルボキシレートの中から選択される、請求項3又は4記載の錯体。

【請求項6】 Mが、遷移族I～VII又は主族I～IVの金属である、請求項3～5のいずれか1項に記載の錯体。

【請求項7】 Mが、オスミウム、ロジウム、イリジウム、ルテニウム、鉄、パラジウム、レニウム、モリブデ

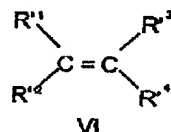
ン、タングステン、硼素、アルミニウム及び珪素の中から選択される、請求項6記載の錯体。

【請求項8】 式ⅠⅠ、ⅠⅠⅠ、ⅠⅤ及びⅤにおいて、炭化水素基 R^1 、 R^2 、 R^3 及び R^4 中の幾つかの又は全ての水素が、同一の又は独立に異なるハロ、ニトロ、ニトロソ、ヒドロキシ、アルコキシ、アリールオキシ、アミノ、アミド、カルボキシル、カルボニル、チオ、スルホニル又は／及びメタロセニル基により置換されている、請求項1～7のいずれか1項に記載の錯体。

【請求項9】 式ⅠⅠ、ⅠⅠⅠ、ⅠⅤ及びⅤ中の R^3 及び R^4 が、縮合環系を表す、請求項1～8のいずれか1項に記載の錯体。

【請求項10】 少なくとも1種の触媒の存在下、オレフィンメタセシス反応により、各々の場合において式ⅤⅠに対応する2個又はそれ以上の炭素原子を有する非環式オレフィンから又は／及び3個又はそれ以上の炭素原子を有する環式オレフィンから、各々の場合において式ⅤⅠ：

【化3】



に対応する2個又はそれ以上の炭素原子を有する非環式オレフィン又は／及び3個又はそれ以上の炭素原子を有する環式オレフィンを製造する方法であって、請求項1～9のいずれか1項に記載の触媒を用い、そして式ⅤⅠ中の R^1 、 R^2 、 R^3 及び R^4 は、水素又は／及び炭化水素基であり、ここで炭化水素基は同一であるか又は異なっておりそして所望により少なくとも1個の水素が官能基により置換されているもよい、1～50個の炭素原子を有するアルキル基、2～50個の炭素原子を有するアルケニル基、2～50個の炭素原子を有するアルキニル基、6～30個の炭素原子を有するアリール基、メタロセニル又は／及びシリル基から独立に選択される直鎖の、分岐又は／及び環式の基であり、そして所望により、 R^1 、 R^2 、 R^3 及び R^4 の1種又はそれ以上は、同一であるか又は異なるハロ、ニトロ、ニトロソ、ヒドロキシ、アルコキシ、アリールオキシ、アミノ、アミド、カルボキシル、カルボニル、チオ、スルホニル又は／及びメタロセニル基である、前記環式オレフィンの製造方法。

【請求項11】 1個又はそれ以上の二重結合が、用いられ又は／及び製造されるべきオレフィン中に存在する、請求項10記載の製造方法。

【請求項12】 式ⅤⅠのオレフィン中の R^1 、 R^2 、 R^3 及び R^4 が、独立にそしてペアを組んで環を形成する請求項10又は11記載の製造方法。

【請求項13】 式ⅤⅠのオレフィンにおいて、炭化水素基 R^1 、 R^2 、 R^3 及び R^4 中の水素の幾つか又は全

てが1種又はそれ以上の、同一の又は独立に異なるハロ、シリル、ニトロ、ニトロソ、ヒドロキシ、アルコキシ、アリールオキシ、アミノ、アミド、カルボキシル、カルボニル、チオ、スルホニル又は／及びメタロセニル基により置換されているもよい、請求項10～12のいずれか1項に記載の製造方法。

【請求項14】 製造を溶液中で行う、請求項10～13のいずれか1項に記載の製造方法。

【請求項15】 製造を有機溶剤中で行う、請求項14記載の製造方法。

【請求項16】 製造をブレンステッド酸を添加して行う、請求項10～15のいずれか1項に記載の製造方法。

【請求項17】 ブレンステッド酸を、 HCl 、 $HB r$ 、 HI 、 $HB F_4$ 、 $HP F_6$ 及びトリフルオロ酢酸の中から選択する、請求項16記載の製造方法。

【請求項18】 製造をルイス酸を添加して行う、請求項10～17のいずれか1項に記載の製造方法。

【請求項19】 ルイス酸を、 BF_3 、 $AlCl_3$ 、 $ZnCl_2$ 又は／及び $CuCl_2$ の中から選択する、請求項18記載の製造方法。

【請求項20】 オレフィンメタセシスにおける請求項1～9のいずれか1項に記載の錯体の使用。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、N-複素環式カルベン配位子を含むルテニウムのホモバイメタル(homobimetallic)及びヘテロバイメタル(heterobimetallic)アルキリデン錯体並びに2個又はそれ以上の炭素原子を有する非環式オレフィンから又は／及び3個又はそれ以上の炭素原子を有する環式オレフィンからオレフィンメタセシスによりオレフィンの製造方法に関し、その方法においてこれらのバイメタルアルキリデン錯体の少なくとも1種を触媒として用いる。

【0002】

【従来の技術】遷移金属を触媒にしたC-C結合の形成は、有機合成化学の最も重要な反応の内のものである。オレフィンメタセシスは、そのような反応の重要な例である；何故ならば、それは副生物のないオレフィンの製造を可能にするからである。オレフィンメタセシスは、例えば閉環メタセシス(RCM)、エテノリシス又は非環式オレフィンのメタセシスに対する、調製、有機合成の分野において非常に可能性を有するのみならず、例えば開環メタセシス重合(ROMP)、非環式ジエンメタセシス(ADMET)又はアルキン重合に対して、高分子化学においても高い可能性を有する。

【0003】1950年代にそれが発見されて以来、多数の工業的プロセスが実現可能となってきた。それにもかかわらず、オレフィンメタセシスは、新規な触媒の開発の結果進歩してごく最近において幅広い適用可能

な合成法を提供するようになった(参考文献として: J. C. Mol in: B. Cornils, W. A. Herrmann, Applied Homogeneous Catalysis with Organometallic Compounds, VCH, Weinheim, 1996, p.318-332; M. Schuser, S. Blecher, Angew. Chem. 1997, 109, 2124-2144; Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 1997, 36, 2036-2056; R. H. Grubbs, S. Chang, Tetrahedron 1998, 54, 4413-4450を参照のこと)。

【0004】多数の基本的研究が、オレフィン間でアルキリデン単位の変換が起こるこの遷移金属触媒反応の理解に著しく寄与してきている。一般に受け入れられている機構は、活性種として金属-アルキリデン錯体を含む。これらは、オレフィンと反応して金属非シクロブタン中間体を形成し、そしてその中間体は環への逆戻り(cycloreversion)を受けて再びオレフィンとアルキリデン錯体を生ずる。メタセシス-活性アルキリデン及び金属非シクロブタン錯体の単離は、これらの機構の仮定を支持する。

【0005】多数の例が、特にモリブデン及びタングステンの錯体化学において見出される。特に、Schrockの研究は、反応性が制御できる明確なアルキリデン錯体を明らかにした(J. S. Murdzek, R. R. Schrock, Organometallics 1987, 6, 1373-1374)。これらの錯体へのキラル配位子圏(ligand sphere)の導入は、高い立体規則性を有するポリマーの合成を可能にする(K. M. T. and, T. J. Boyd, G. C. Lavoie, W. M. Davis, R. R. Schrock, Macromolecules 1996, 29, 6114-6125)。同じ構造タイプのキラル錯体は、また閉環メタセシスにおいてうまく用いられた(O. Fujimura, F. J. d. I. Mata, R. H. Grubbs, Organometallics 1996, 15, 1865-1871; J. B. Alexander, D. S. La, D. R. Cefalo, A. H. Hoveyda, R. R. Schrock, J. Am. Chem. Soc. 1998, 120, 4041-4042)。しかしながら、官能基、空気及び水に対する高い感受性が、欠点である。

【0006】最近、ルテニウムのホスフィン含有錯体が、確立された(R. H. Grubbs, S. T. Nguyen, L. K. Johnson, M. A. Hillmyer, G. C. Fu, WO 96/04289, 1994; P. Schwab, M. B. France, J. W. Ziller, R. H. Grubbs, Angew. Chem., 1995, 107, 2179-2181; Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 1995, 34, 2039-2041; R. H. Grubbs, E. L. Dias, Organometallics, 1998, 17 2758)。後者の遷移金属の電子過剰の、“ソフト(soft)”性のために、これらの錯体は、ハード(hard)な官能基に対して高い許容性(high tolerance)を持つ。このことは、例えば、天然物化学におけるそれらの使用により実証される(ジエンのRCM)(Z. Yang, Y. He, D. Vourloumis, H. Vallberg, K. C. Nicolaou, Angew. Chem. 1997, 109, 170-172; Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 1997, 36, 166-168; D. Meng, P. Bertinato, A. Balog, D. S. Su, T. Kamenecka, E. J. Sorensen,

S. J. Danishefsky, J. Am. Chem. Soc. 1997, 119, 2733-2734; D. Schizer, A. Limberg, A. Bauer, O. M. Boehm, M. Cordes, Angew. Chem. 1997, 109, 543-544; Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 1997, 36, 523-524; A. Fuerstner, K. Langemann, J. Am. Chem. Soc. 1997, 119, 9130-9136)。

【0007】しかしながら、用いられるホスフィン配位子を変える機会は、立体的因子及び電子的因子のために非常に制限されている。トリシクロヘキシルホスフィン、トリイソプロピルホスフィン及びトリシクロペンチルホスフィンのようなただ単に強塩基の、嵩高いアルキルホスフィン、非環式オレフィン及び比較的ひずみのない環系のメタセシスに対して好適である。従って、これらの触媒の反応性は、調節できない。更に、この構造タイプのキラル錯体は、得ることができない。

【0008】本発明の発明者により以下の内容が既に明らかにされている; 即ち、配位子としてN-複素環式カルベンの導入は、これらの系の活性を増加させるだけでなく、著しくより可変性の配位子圏のために、例えばキラリティー、立体規則性又は活性の調節に関して、新規な制御の可能性を達成することを可能ならしめる(T. Weiskamp, W. C. Schattenmann, M. Spiegler, W. A. Herrmann, Angew. chem. 1988, 110, 2631-2633; Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 1998, 37, 2490-2493)。

【0009】しかしながら、それらが官能基に対して許容性を持つとき、全てのルテニウム系はモリブデン及びタングステンの活性よりも著しくより低い活性を今でもなお有している。

【0010】

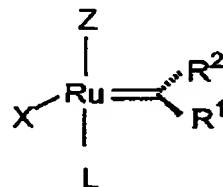
【発明が解決しようとする課題】これらの理由のために、本発明の目的は、官能基に対して高い許容性及びより可変性の配位子圏を有するだけでなく、著しく増加した活性をも有する目的に合わせて製造されたメタセシス触媒を開発することにある。

【0011】

【課題を解決するための手段】この目的は、次の構造式I:

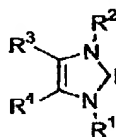
【0012】

【化4】

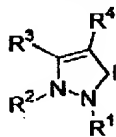


【0013】[式中、Xは、アニオン配位子であり、Zは、金属を含有しそしてルテニウム中心に非イオン的に結合する単座ないし三座配位子であり、R¹及びR²は、同一であるか又は異なりそして環を形成することもでき、R¹及びR²は各々水素又は/及び炭化水素基で

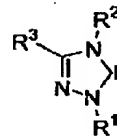
あり、ここでその炭化水素基は同一であるか又は異なっており、ここで各々1～50個の炭素原子を有するアルキル基、2～50個の炭素原子を有するアルケニル基、2～50個の炭素原子を有するアルキニル基、6～30個の炭素原子を有するアリール基及びシリル基から選択される直鎖のもしくは分岐又は／及び環式の基であってよく、ここで炭化水素基又は／及びシリル基中の1個又はそれ以上の水素原子は、同一の又は独立に異なる*



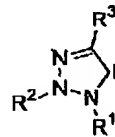
II



III



IV



V

【0015】(ここで、式II、III、IV及びV中のR¹、R²、R³及びR⁴は、同一であるか又は異なっており、ここで各々水素又は／及び炭化水素基であり、ここでその炭化水素基は同一であるか又は異なっており、ここで各々1～50個の炭素原子を有するアルキル基、2～50個の炭素原子を有するアルケニル基、2～50個の炭素原子を有するアルキニル基、6～30個の炭素原子を有するアリール基から成る群から選択される独立に環式の、直鎖又は／及び分岐の基であり、ここにおいて少なくとも1個の水素は官能基により置換されていてもよく、そしてここでR³及びR⁴は、同一であるか又は異なっており、ここで各々独立にハロゲン、ニトロ、ニトロソ、アルコキシ、アリールオキシ、アミド、カルボキシル、カルボニル、チオ、シリル又は／及びスルホニル基であってよい)で表されるものを有するN-複素環式カルベンである]を有するルテニウム錯体により本発明に従って達成される。

【0016】本発明に係る構造を有しそして二座ないし三座配位子Zと組み合わせたN-複素環式カルベン配位子を含有するアルキリデン錯体は、オレフィンメタセシスに対して高度に活性な触媒である。それらは、特に安価である。本発明に係る触媒を用いるオレフィンメタセシスは、多様の官能基に対して高い許容性及び配位子圏の変化に対して多くの可能性を示すばかりでなく、特に高い活性も示す。

【0017】N-複素環式カルベン配位子Lを簡易に製造しうるバリエーションのために、目的とする方法で活性及び選択性を制御可能となり、更に加えてキラリティーを簡単な方法で導入できる。従って、式II、III、IV及びV中において、炭化水素基R¹、R²、R³及びR⁴中の幾つかの又は全ての水素は、同一の又は独立に異なるハロゲン原子、特に塩素、臭素もしくはフッ素、又は／及びニトロ、ニトロソ、ヒドロキシ、アリールオキシ、アミノ、アミド、カルボキシル、カルボニル、チオ、スルホニル、又は／及びメタロセニル基により置換できる。

*アルキル、アリール、アルケニル、アルキニル、メタロセニル、ハロゲン、ニトロ、ニトロソ、ヒドロキシ、アルコキシ、アリールオキシ、アミノ、アミド、カルボキシル、カルボニル、チオ又は／及びスルホニル基により置換されていてもよく、配位子Lは、下記式I I-V:

【0014】

【化5】

※【0018】置換基R¹、R²、R³及びR⁴としての官能基の例は、ヒドロキシメチル、2-ヒドロキシエチル、3-ヒドロキシプロピル、アミノメチル、2-アミノエチル、3-アミノプロピル、2-アセチルエチルアミノエチル、エトキシエチル、ポリエーテル、エトキシアセチル、メトキシカルボニルエチル、エトキシカルボニルエチル、カリウムカルボキシラートメチル及びイソプロピルアミノカルボニルメチルである。

【0019】R¹及びR²は、例えばメチル、エチル、イソプロピル、シクロプロピル、シクロヘキシル、1-フェニルエチル、1-ナフチルエチル、1-tert-ブチルエチル、tert-ブチル、フェニル(これらの基は、ニトロ、アミノ、ヒドロキシ又は／及びカルボキシル基により置換されていてもよい)、メシチル、トリル及びナフチル基の中から選択できる。もしもそれらが、キララである場合、基はまた(R)及び(S)形で存在できる。

【0020】R³及びR⁴の例は、水素、メチル、エチル及びフェニル(これらの基は、所望によりニトロ、アミノ、ヒドロキシ又は／及びカルボキシル基により置換される)である。これらの式中のR³及びR⁴は、縮合環系も形成できる。

【0021】式II、III、IV又は／及びVの配位子Lは、中心性、軸性又は／及び面性キラリティーを有することができる。

【0022】式Iにおいて、Zは、単座ないし三座配位子L' nMX'。(式中、nは0～4であり、mは0～6でありそしてm+nは零でなく、そしてL'は、同一であるか又は異なることができそしてπ結合した、不飽和の炭素環式炭化水素及び非荷電電子供与体から選択され、X'は同一又は異なることができそして各々ハライド、擬ハライド、テトラフェニルボレート、過ハロゲン化テトラフェニルボレート、テトラハロボレート、ヘキサハロホスフェート、ヘキサハロアンチモネート、トリハロメタンスルホネート、アルコキシド、チオレート、カルボキシレート、テトラハロアルミネート、テトラカルボニルコバルテート、ヘキサハロフェレート(II

1)、テトラハロフェレート(111)又は/及びテトラハロパラデート(11)から成る群から選択されるアニオン配位子でありそしてMは、金属である。

【0023】L'の好ましい例は、シクロペンタジエニル、ペンタメチルシクロペンタジエニル又はさもなければ置換シクロペンタジエニル基、ベンゼン及び置換ベンゼン、例えばシメン、そして又ホスフィン、ホスファイト、アミン、イミン、ニトリル、N-複素環式カルベン及びカルボニルである。

【0024】X'の好ましい例は、ハライド、特にクロリド、ブロミド又はヨード、擬ハライド、アルコキシド、チオレート、アミド及びカルボキシレートである。もしも、ハライドが前記化合物の1つにおける置換基である場合、クロリドが好ましい。

【0025】金属Mは、遷移族IないしVI11及び主族IないしIVの金属、特に遷移族I、II、VI、VII及びVIII並びに主族IないしIVの金属の中から選択でき、特に遷移族VIIIの金属が好ましい。好ましい例は、遷移族VIIIに対してOs、Ru、Ir、Rh、Fe及びPdであり、遷移族VIIに対してReであり、遷移族VIに対してMo及びWであり、そして主族III及びIVに対してB、Al及びSiである。

【0026】本発明の錯体中のアニオン配位子Xは、好ましくはハライド、擬ハライド、テトラフェニルボレート、過ハロゲン化テトラフェニルボレート、テトラハロボレート、ヘキサハロホスフェート、ヘキサハロアンチモネート、トリハロメタンスルホネート、アルコキシド、フェノキシド、チオレート、カルボキシレート、テトラハロアルミネート、テトラカルボニルコバルテート、ヘキサハロフェレート(111)、テトラハロフェ

*レート(111)、又は/及びテトラハロパラデート(11)であり、ハライド、擬ハライド、テトラフェニルボレート、過フッ化テトラフェニルボレート、テトラフルオロボレート、ヘキサフルオロホスフェート、ヘキサフルオロアンチモネート、トリフルオロメタンスルホネート、アルコキシド、フェノキシド、カルボキシレート、テトラクロロアルミネート、テトラカルボニルコバルテート、ヘキサフルオロフェレート(111)、テトラクロロフェレート(111)又は/及びテトラクロロパラデート(11)が好ましい。擬ハライドの中で、シアニド、チオシアネート、シアネート、イソシアネート及びイソチオシアネートが好ましく、ハライドの中でクロリド、ブロミド又はヨードを用いるのが好ましい。

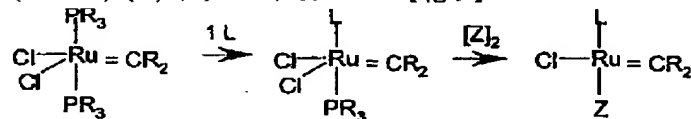
【0027】式IないしVI中のアルキル基、アルケニル基、アルキニル基又はアルキレン基、アルケニレン基、アルキニレン基は、1又は2〜20個の炭素原子、特に好ましくは1又は2〜12個の炭素原子を有する。

【0028】錯体の構造式Iにおいて、R¹ないしR²は、好ましくは水素、置換又は/及び未置換アルキル、アルケニル又は/及びアリール基であり、Xは好ましくはハライド、アルコキシド又は/及びカルボキシレートイオンでありそしてLは、好ましくは式IIのN-複素環式カルベンである。

【0029】錯体は、通常対応するホスフィン錯体中の配位子置換により合成される。これらは、反応式に対応して、第1の工程において選択的にモノ置換されるか又はさもなければジ置換されることができそして引き続き第2の工程でZの適当なダイマーと反応して本発明の錯体を与える：

【0030】

【化6】



【0031】本発明の錯体は、オレフィンメタセシスにおいて極めて有効な触媒であることが見出されている。非常によいメタセシス活性は、実施例における種々のメタセシス反応の多数の例により実証される。

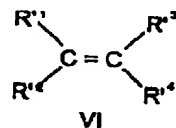
【0032】従って、本発明は、開環メタセシス重合(ROMP)、非環式オレフィンのメタセシス、エタノリシス、閉環メタセシス(RCM)、非環式ジエンメタセシス重合(ADMET)及びオレフィンポリマーの解重合のような全てのオレフィンメタセシス反応のプロセスも包含する。官能基、特にアルコール、アミン、チオール、ケトン、アルデヒド、カルボン酸、エステル、アミド、エーテル、シラン、スルフィド及びハロゲンの基に対する本発明の錯体の高い安定性及び許容性は、メタセシス反応中にそのような官能基の存在を可能にする。

【0033】本発明の目的は、また 少なくとも1種の※50

※前記錯体の存在下、オレフィンメタセシス反応により、各々の場合において式VIに対応する2個又はそれ以上の炭素原子を有する非環式オレフィンから又は/及び3個又はそれ以上の炭素原子を有する環式オレフィンから、各々の場合において式VI：

【0034】

【化7】



【0035】に対応する2個又はそれ以上の炭素原子を有する非環式オレフィン又は/及び3個又はそれ以上の炭素原子を有する環式オレフィンを製造する方法によって達成され、そして式VI中のR'¹、R'²、R'³及び

R'⁴は、水素又は／及び炭化水素基であり、ここでその炭化水素基は同一であるか又は異なっており、そして所望により少なくとも1個の水素が官能基により置換されていてもよい、1～50個の炭素原子を有するアルキル基、2～50個の炭素原子を有するアルケニル基、2～50個の炭素原子を有するアルキニル基、6～30個の炭素原子を有するアリール基、メタロセニル又は／及びシリル基から独立に選択される直鎖の、分岐又は／及び環式の基であり、そして所望により、R'¹、R'²、R'³及びR'⁴の1種又はそれ以上が、同一であるか又は異なるハロゲン、ニトロ、ニトロソ、ヒドロキシ、アルコキシ、アリールオキシ、アミノ、アミド、カルボキシル、カルボニル、チオ、スルホニル又は／及びメタロセニル基である。

【0036】使用され又は／及び製造されるべきオレフィンは、1個又はそれ以上の二重結合を有する。特に、式VIのオレフィン中のR'¹、R'²、R'³及びR'⁴は、ペアを組んで環を形成することができる。

【0037】式VIのオレフィンにおいて、炭化水素基R'¹、R'²、R'³及びR'⁴の幾つか又は全ての水素は、1種又はそれ以上の同一の又は独立に異なるハロ、シリル、ニトロ、ニトロソ、ヒドロキシ、アルコキシ、アリールオキシ、アミノ、アミド、カルボキシル、カルボニル、チオ、スルホニル又は／及びメタロセニル基により置換できる。

【0038】R'¹、R'²、R'³及びR'⁴の例及び水素の代わりに置換基の例は、式IないしVに関して前記したものと同一である。

【0039】本発明の方法は、溶媒と共に又は溶媒なしで行うことができるが、しかし好ましくは有機溶媒を用いる。本発明の方法は、ブレンステッド酸、好ましくは、HCl、HBr、HI、HBF₄、HPF₆又は／及びトリフルオロ酢酸を添加して、ルイス酸、好ましくはBF₃、AlCl₃、又は／及びZnCl₂を添加して行うことができる。

【0040】驚くべきことに、このことにより初めて以下の内容が可能となる；即ち、高い触媒活性で、触媒条件又は／及び触媒の簡易なバリエーションにより、種々の性質を有するように個々に目的に合わせて製造された多様のオレフィンを得ることができる；このことは特にオレフィンを製造するための本発明の方法が、意外なことに官能基に対して高い許容性を有しているからである。

【0041】

【実施例】次の実施例は、本発明を説明するものであるが、その範囲を制限するものではない。

【0042】1) 本発明の錯体の製造

一般的手順：1mmolのRuCl₂(ジ-R-イミダゾリン-2-イリデン)₂(CHPh)又はRuCl₂(ジ-R-イミダゾリン-2-イリデン)(PCy₃)

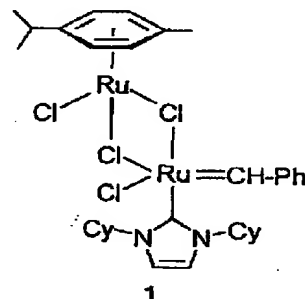
(CHPh) (式中、Rはあらゆる基である)を、5mlの塩化メチレンに溶解し次いで5mlの塩化メチレンに溶解した1mmolの[L'MX'₂]₂の溶液と混合する。反応溶液を室温(RT)で約15～180分間撹拌し次いで溶媒を引き続き除去し、錯体をトルエン/ペンタン混合物で洗浄し次いで高真空下で多くの時間乾燥する。反応は、示した時間で定量的に進行する。

【0043】記載した一般的手順を用いて次の化合物を製造した：

(触媒1)

【0044】

【化8】



【0045】出発物質：RuCl₂(ジ-シクロヘキシル-イミダゾリン-2-イリデン)(PCy₃)(CHPh)及び[(p-シメン)RuCl₂]₂

反応時間：2時間

C₃₂H₄₄Cl₄N₂Ru₂に対する元素分析：

計算値C48.00；H5.54；N3.50

実測値C48.11；H5.61；N3.52。

¹H NMR (CD₂Cl₂/25℃)：δ=21.14

(1H, s, Ru=CH), 7.89 (2H, d, ³J_{HH}=7.8 Hz, C₆H₅のo-H), 7.67 (1H,

t, ³J_{HH}=7.8 Hz, C₆H₅のp-H), 7.22

(2H, t, ³J_{HH}=7.8 Hz, C₆H₅のm-H),

7.09 (1H, s, NCH), 6.65 (1H, s,

NCH), 5.70 (1H, m, NC₆H₁₁のCH),

5.53, 5.50, 5.43及び5.28 (全て1

H, d, ³J_{HH}=5.7 Hz, p-シメンのCH) 3.

05 (1H, m, NC₆H₁₁のCH), 2.85 (1

H, m, p-シメンのCH (CH₃)₂), 2.34 (3

H, s, p-シメンのCH₃), 1.82-0.91

(20H, 全てm, NC₆H₁₁のCH₂), 1.41 (3

H, d, ³J_{HH}=7.0 Hz, p-シメンのCH (C

H₃)₂), 1.27 (3H, d, ³J_{HH}=7.0 Hz,

p-シメンのCH (CH₃)₂)。 ¹³C NMR (CD₂C

l₂/25℃)：δ=319.4 (Ru=CH), 16

5.2 (NCN), 154.0 (C₆H₅のi p s o -

C), 131.4, 130.7, 及び128.7 (C₆

H₅のo-C, m-C及びp-C), 119.1及び1

18.0 (NCH), 101.3, 96.8, 81.

3, 80.6, 79.7及び79.4 (p-シメン),

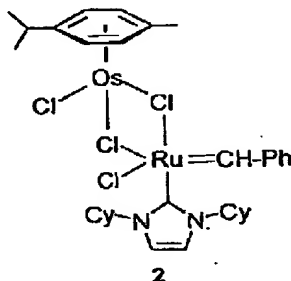
13

58.9及び56.7 (NC₆H₁₁のCH), 36.0, 34.9, 31.3, 25.8, 25.4及び22.3 (NC₆H₁₁のCH₂), 30.8 (p-シメンのCH (CH₃)₂), 22.2及び21.9 (p-シメンのCH (CH₃)₂), 18.8 (p-シメンのCH₃).

【0046】(触媒2)

【0047】

【化9】



2

【0048】出発物質: RuCl₂ (ジ-シクロヘキシル-イミダゾリン-2-イリデン)₂ (CHPh) 及び [(p-シメン)OsCl₂]₂

反応時間: 3時間

C₃₂H₄₄Cl₄N₂OsRuに対する元素分析:

計算値C43.14; H4.98; N3.15

実測値C43.31; H5.11; N3.13.

¹H NMR (CD₂Cl₂/25°C): δ=21.21 (1H, s, Ru=CH), 7.91 (2H, d, ³J_{HH}=6.4Hz, C₆H₅のo-H), 7.72 (1H, t, ³J_{HH}=6.4Hz, C₆H₅のp-H), 7.24 (2H, t, ³J_{HH}=6.4Hz, C₆H₅のm-H), 7.04 (1H, s, NCH), 6.69 (1H, s, NCH), 5.70 (1H, m, NC₆H₁₁のCH), 6.08 (1H, d, ³J_{HH}=5.9Hz, p-シメンのCH), 5.95 (1H, d, ³J_{HH}=5.9Hz, p-シメンのCH), 5.75 (2H, おおよそ t, ³J_{HH}=5.9Hz, p-シメンのCH), 3.07 (1H, m, NC₆H₁₁のCH), 2.83 (1H, m, p-シメンのCH (CH₃)₂), 2.34 (3H, s, p-シメンのCH₃), 1.90-0.85 (20H, 全て m, NC₆H₁₁のCH₂), 1.39 (3H, d, ³J_{HH}=6.8Hz, p-シメンのCH (CH₃)₂), 1.33 (3H, d, ³J_{HH}=6.8Hz, p-シメンのCH (CH₃)₂). ¹³C NMR (CD₂Cl₂/25°C): δ=319.7 (Ru=CH), 165.0 (NCN), 153.9 (C₆H₅のipso-C), 131.2, 130.7, 及び128.6 (C₆H₅のo-C, m-C, 及びp-C), 119.3及び118.1 (NCH), 96.5, 91.5, 71.6, 71.4, 70.4及び69.7 (p-シメン), 58.8及び56.5 (NC₆H₁₁のCH), 35.8, 35.3, 31.2, 25.9, 25.2及び22.7 (NC₆H₁₁

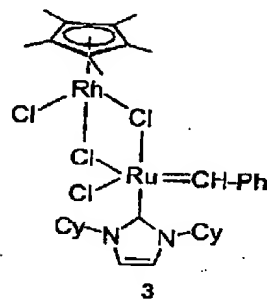
14

のCH₂), 31.2 (p-シメンのCH (CH₃)₂), 22.2及び22.1 (p-シメンのCH (CH₃)₂), 18.7 (p-シメンのCH₃).

【0049】(触媒3)

【0050】

【化10】



3

【0051】出発物質: RuCl₂ (ジ-シクロヘキシル-イミダゾリン-2-イリデン)₂ (CHPh) 及び [Cp*RuCl₂]₂

反応時間: 15分

20 C₄₅H₄₆Cl₂N₄RhRuに対する元素分析:

計算値C47.88; H5.65; N3.49

実測値C47.99; H5.70; N3.45.

¹H NMR (CD₂Cl₂/25°C): δ=21.20 (1H, s, Ru=CH), 7.95 (2H, d, ³J_{HH}=7.2Hz, C₆H₅のo-H), 7.67 (1H, t, ³J_{HH}=7.2Hz, C₆H₅のp-H), 7.25 (2H, t, ³J_{HH}=7.8Hz, C₆H₅のm-H), 7.09 (1H, s, NCH), 6.68 (1H, s, NCH), 6.57 (1H, m, NC₆H₁₁のCH), 2.97 (1H, m, NC₆H₁₁のCH), 1.85-0.86 (20H, 全て m, NC₆H₁₁のCH₂), 1.74 (15H, s, Cp*のCH₃). ¹³C NMR (CD₂Cl₂/25°C): δ=319.3 (Ru=CH), 164.4 (NCN), 153.5 (C₆H₅のipso-C), 131.2, 130.4, 及び128.7 (C₆H₅のo-C, m-C, p-C), 118.9及び118.3 (NCH), 94.3 (d, J_{RhC}=7.5Hz, Cp*のCCH₃) 58.3及び56.4 (NC₆H₁₁のCH), 35.2, 34.1, 33.3, 25.8, 22.4, 21.2 (NC₆H₁₁のCH₂), 9.31 (Cp*のCH₃).

【0052】2-4) オレフィンメタセシスにおける本発明の錯体の使用

下記に記載した実施例は、オレフィンメタセシスにおける本発明の錯体の可能性を実証する。既知のホスフィン含有系に比較した新規な錯体の利点は、特に開環メタセシス重合におけるそれらの著しく増加した活性にある。その結果、単に困難性を伴ってメタセシス反応を受けるオレフィンであるとしても、メタセシス反応において反応できる。

10

30

40

50

【0053】2) 開環メタセシス重合

ノルボルネン、官能化ノルボルネン、1, 5-シクロオクタジエン及びシクロペンテンは、実施例として役立つ。

【0054】2a) ノルボルネンの開環メタセシス重合活性を実証するために、ノルボルネンを開環メタセシス重合に委ねた。

典型的反応バッチ：フラスコ中で、1.0 μmol の各々の錯体を30 ml の塩化メチレンに溶解する。20.

0 mmol のノルボルネンを添加して反応を開始し次い*10 【表1】

表1 本発明の錯体を用いたノルボルネンのROMP

触媒	モノマー/触媒	時間 [s]	収率 [%]	TOF [h^{-1}]
1	20000	60	76	$9 \cdot 10^5$
2	20000	60	82	$1 \cdot 10^6$
3	20000	20	80	$3 \cdot 10^6$

【0057】2b) 官能化ノルボルネン誘導体の開環メタセシス重合

活性及び官能基に対する許容性を実証するために、5-ノルボルネン-2-イルアセテートを開環メタセシス重合に委ねた。

典型的な反応バッチ：フラスコ中で、1.0 μmol の各々の錯体を2 ml の塩化メチレンに溶解する。5.0 mmol の5-ノルボルネン-2-イルアセテートを添加して反応を開始し次いで反応液を500 ml のメタノール中に注加することにより特定時間後に停止する（ボ※

表2 本発明の錯体を用いた5-ノルボルネン2-イルアセテートのROMP

触媒	モノマー/触媒	時間 [s]	収率 [%]	TOF [h^{-1}]
1	5000	180	95	$1 \cdot 10^6$
2	5000	180	95	$1 \cdot 10^6$
3	5000	60	80	$2 \cdot 10^6$

【0060】2c) 1, 5-シクロオクタジエンの開環メタセシス重合

本発明の錯体の活性を実証するために、1, 5-シクロオクタジエンの開環メタセシス重合の動力学を、NMR分光法によりモニターした。ノルボルネンと比較してその著しく小さな環の歪みのために、1, 5-シクロオクタジエンは、著しく重合の困難な基質である。

典型的な反応バッチ：1.8 μmol の本発明の各々の錯体を、NMR管に入れ次いで0.55 ml の CD_2Cl_2 (あるいは、標準液を用いる) に溶解する。引き続き、重合反応を、55 μl の1, 5-シクロオクタジエン (モノマー：触媒=250:1) を添加することにより開始する。反応の過程を、 ^1H -NMRスペクトルを記録することにより追跡する。生成物 (ポリシクロオクタジエン) 及び出発物質 (シクロオクタジエン) の時間依存性シグナルの統合により、図1に示すようなポリシクロオクタジエンの時間依存性収率及び表3に報告するような代謝回転頻度 (TOF) を得る。

【0061】

*で反応液を500 ml のメタノール中に注加することにより特定時間後に停止する (ポリノルボルネンの沈殿が形成した)。沈殿したポリノルボルネンを、濾過により単離し、次いで塩化メチレン/メタノール又はトルエン/メタノールから繰り返し再沈殿した後、高真空下で一定重量まで乾燥する。重量を測定して収率を求める。

【0055】触媒、反応時間、収率及び代謝回転頻度 (turnover frequency、TOF) を表1に示す。

【0056】

【表1】

※リノルボルネンの沈殿が形成した)。沈殿したポリノルボルネンを、濾過により単離し、次いで塩化メチレン/メタノール又はトルエン/メタノールから繰り返し再沈殿した後、高真空下で一定重量まで乾燥する。重量を測定して収率を求める。

20

【0058】触媒、反応時間、収率及びTOFを表2に示す。

【0059】

【表2】

★【表3】

表3 NMR条件下で本発明の種々の錯体を用いた

1, 5-シクロオクタジエンのROMP

錯体	時間 [分]	収率 [%]	TOF [h^{-1}]
1	10.9	80	1100
2	9.1	80	1300
3	1.2	80	10000

【0062】ここで達成されたTOFは、既知の系のそれよりも著しく大きい。従って、類似のホスフィン系 (これは、同時に文献から既知の最も活性なルテニウムをベースとする系である) は、同じ条件下で200 h^{-1} から最大1000 h^{-1} までのTOFを示す。

【0063】2d) シクロペンテンの開環メタセシス重合

1, 5-シクロオクタジエンと同様に、シクロペンテンは、極めて重合が困難な基質である。

典型的な実験バッチ：フラスコ中で、1.0 μmol の各々の錯体を1 ml の塩化メチレンに溶解する。5.0 mmol のシクロペンテンを添加して反応を開始し次い

で反応液を500mlのメタノール中に注加することにより特定時間後に停止する(ポリシクロペンテンの沈殿が形成した)。沈殿したポリシクロペンテンを、濾過により単離し、次いで塩化メチレン/メタノール又はトルエン/メタノールから繰り返し再沈殿した後、高真空下*

*で一定重量まで乾燥する。重量を測定して収率を求める。結果を、表4に要約する。

【0064】

【表4】

表4 本発明の種々の錯体を用いたシクロペンテンのROMP

触媒	モノマー/触媒	時間[分]	収率[%]	TOF[h ⁻¹]
1	5000	30	25	2500
2	5000	30	28	2800
3	5000	5	10	6000

【0065】3) 閉環メタセシス

閉環メタセシスにおける本発明の錯体の可能性を、エチレンを放出してシクロヘキセンを形成するための1, 7-オクタジエンの反応により説明する(表5)

典型的な反応バッチ: 6.3 μmolの各々の錯体を2mlの1, 2-ジクロロエタンに溶解した溶液を、0. ※

※45mmolの1, 7-オクタジエンと混合した。60℃で10分後に、反応混合物をGC/MSにより分析した。

【0066】

【表5】

表5 本発明の種々の錯体を用いた1, 7-オクタジエンのRCM

触媒	モノマー/触媒	時間[分]	収率[%]
1	50	10	>98
2	50	10	>98
3	50	10	>98

【0067】4) 非環式オレフィンのメタセシス

非環式オレフィンのメタセシスにおける本発明の錯体の可能性を、エチレンを放出して7-テトラデセンを形成するための1-オクテンのホモメタセシスにより説明する(表6)。

典型的な反応バッチ: 6.0 μmolの各々の錯体を1 ★

★mlの1, 2-ジクロロエタンに溶解した溶液を、3.0mmolの1-オクテンと混合した。45℃で3時間後に、反応混合物をGS/MSにより分析した。

【0068】

【表6】

表6 本発明の種々の錯体を用いた1-オクテンのホモメタセシス

触媒	モノマー/触媒	時間[h]	収率[%]	トランス/シス
1	500	3	51	3.7
2	500	3	47	3.4
3	500	3	22	3.5

【0069】本発明の錯体を用いた1, 5-シクロオクタジエンのROMP:

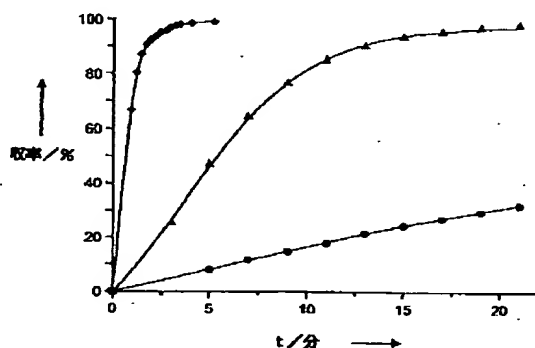
◆錯体3; ◆錯体1; 及び●RuCl₂(PCy₃)(CHPh)(P. Schwab, M. B. Frnce, J. W. Ziller, R. H. Grubbs, Angew. Chem., 1995, 107, 2179-2181; Ange☆

☆w. Chem. Int. Ed. Engl. 1995, 34, 2039-2041)

【図面の簡単な説明】

【図1】ポリシクロオクタジエンの時間と収率の相関図である。

【図1】



フロントページの続き

(72)発明者 フロリアン・ヨット・コール
ドイツ連邦共和国80798 ミュンヘン, ヒ
ルテンシュベルガーシュトラッセ 4

(72)発明者 トーマス・ヴェスカンフ
ドイツ連邦共和国80805 ミュンヘン, ウ
ンゲラーシュトラッセ 108

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.